

schiedliche endocyclische SiSi-Abstände (Tetraeder 1: 233.0 und 231.5 pm; Tetraeder 1A: 232.6 und 234.1 pm) aufweisen. Sie sind etwas länger als für das unsubstituierte *tetrahedro*-Tetrasilan berechnet (231.4 pm; zum Vergleich Cyclo-trisilane: SiSi-Abstand in [(*t*BuCH₂)₂Si]₃, 239.1 pm, in (*t*Bu₂Si)₃, 251.1 pm)^[18]; vgl. auch Anmerkung^[19]). Die exocyclischen SiSi-Abstände sind als Folge der Sperrigkeit der Supersilylgruppen geringfügig länger als normale SiSi-Einfachbindungen (Tetraeder 1: 235.5 und 236.5 pm; Tetraeder 1A: 237.1 und 235.6 pm; zum Vergleich^[15] SiSi-Abstand in Me₃Si—SiMe₃, 234.0 pm, in *t*Bu₃Si—Si*t*Bu₃, 268.5 pm). Aus gleichem Grunde findet man auch verlängerte SiC-Bindungen (Bereich 191.2–197.0 pm).

Die Superdisilan-Moleküle *t*Bu₃Si—Si*t*Bu₃ weisen in den Kristallen **1a** etwa den gleichen SiSi-Abstand (268.5 pm) wie in Kristallen auf, die nur Superdisilan enthalten. Auch stehen die beiden *t*Bu₃Si-Hälften wie dort^[20] nicht exakt auf Lücke, sondern sind um 5.2° aus dieser symmetrischen Position herausgedreht.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.428 g (0.553 mmol) **5** in 50 mL Tetrahydrofuran (THF) werden bei –20 °C 2.00 mL einer 0.56 molaren THF-Lösung von *t*Bu₃SiNa (1.12 mmol) getropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur, zieht THF im Vakuum ab, löst den Rückstand in 70 mL Pentan, fügt NaBr ab und kondensiert das Pentan wieder ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *t*BuOMc erhält man 0.144 g (0.158 mmol, 57%) reines, gelb-orangefarbenes **1** (R = Si*t*Bu₃), Schmp. > 350 °C. –¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.357; (CDCl₃): δ = 1.185; ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 38.89 (Si_a), 53.07 (Si*t*Bu₃); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 24.68 (CMes₃), 32.16 (CMes₃); MS (Kratos 80 RFA, Xe (7 kV, 10 W)): m/z (%) 908/909/910/911/912/913/914 (8.5/100/86.3/64.5/31.9/17.6/7.4) [M⁺], 710/711/712/713/714 (51.9/47.4/24.5/14.3/7.2) [M⁺ – Si*t*Bu₃]; UV/VIS (Isooctan): λ_{max} = 210/235/310/451 nm (Extinktion 75870/70891/19867/3583). Si₈C₄₈H₁₀₈ (M_r = 908.7). Ber. C 63.33 H 11.97, Gef. C 63.53 H 12.28.

Eingegangen am 27. März 1993 [Z 5949]

- [1] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902.
- [2] S. Nagase, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 329.
- [3] *triprismo*-Hexasilan soll nach Berechnungen deutlich stabiler sein als das isomere Hexasilabenzol, *tetrahedro*-Tetrasilan (weniger deutlich) stabiler als Tetrasilacylobutadien [1]. Sperrige Reste R tragen naturgemäß zur Stabilisierung der Struktur **1** bei.
- [4] M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 545.
- [5] H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1083; H. Matsumoto, K. Higuchi, S. Kyushin, M. Goto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1354; A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6260.
- [6] A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 55.
- [7] T. Mennekens, P. Pactzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173.
- [8] N. Wiberg in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), R. Soc. Chem. Cambridge, 1991, S. 263; C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [9] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [10] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 520. H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *ibid.* **1984**, *96*, 967 bzw. **1984**, *23*, 993.
- [11] E. Hey-Hawkins, H.-G. von Schnerring, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1167; *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 307; *ibid.* **1991**, *46*, 621.
- [12] H. Bock, K. Dörr, R. Schlögl, Universität Frankfurt, haben die Herstellung von *tetrahedro*-Tetrasilan Si₄X₄ durch extrem schnelle Abkühlung (Rapid Solidification Processing) einer 2000 °C Schmelze von BaSi₂ unter Ar auf einem Rotor mit 20000 U min⁻¹ unter zusätzlicher n-Hexan-Kühlung mit Halogenen versucht, jedoch nur Halogensilane wie Si₂Cl₆ oder SiI₄ isolieren können (Vortrag beim 25th National Organosilicon Symp. University of Southern California, Los Angeles, USA, 3. April 1992, sowie Diplomarbeit G. Herrmann, Universität Frankfurt, 1991).
- [13] N. Wiberg, T. Passler, unveröffentlicht.
- [14] Der Gedanke, daß der Übergang von **5** nach **1** über ein zu **1** dimerisieren-

des Bis(supersilyl)disilin *t*Bu₃Si—Si—Si*t*Bu₃ führen könnte, hat sicher etwas Faszinierendes an sich: 5 + *t*Bu₃SiNa → (*t*Bu₃Si)BrSi(*t*Bu₃)₂ + *t*Bu₃SiBr + NaBr; (*t*Bu₃Si)BrSi(*t*Bu₃)₂ + *t*Bu₃SiNa → *t*Bu₃Si—Si—Si*t*Bu₃ + *t*Bu₃SiBr + NaBr.

- [15] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79.
- [16] Röntgenstrukturanalyse von **1a**: 2Si₈C₄₈H₁₀₈ · Si₂C₂₄H₅₄ · C₆D₆, M_r = 2303.15, kubisch, P2₁3 (Nr. 198), a = 2473.3(8) pm, V = 15.1304 nm³, Z = 4 (!), ρ_{ber.} = 1.011 Mgm⁻³, μ = 0.185 mm⁻¹, T = 296 K, Datensammlung an einem 0.4 × 0.53 × 0.53 mm großen gelborangefarbenen Kristall. 16 621 Reflexe wurden an einem ENRAF-NONIUS-CAD4-Diffraktometer gesammelt, davon waren 6761 unabhängig und beobachtet sowie 5940 mit (F > 3σF). w-Scan, Scan-Breite 0.50° + 0.35 tan Θ, max. Meßzeit 180 s pro Reflex; Bereich: 2° < 2Θ < 46°. Gemessen wurde ±h, k, l mit |h| ≤ l und k < l komplett, zusätzlich Reflexe ohne obige Einschränkung, d.h. ca. 78% von ±h, k, l (R₁ = 0.019), dann Abbruch wegen Zersetzung. Korrektur für Anisotropen-Zerfall (0.9949, 1.2071). Weissenberg-Aufnahmen bestätigten die gefundene Zelle und zeigten nur schwache Reflexe für 0kl, wenn k = 2n + 1; ausgelöscht waren die Reflexe h00, wenn h = 2n + 1 ist. Die *t*Bu-Gruppen der Hexa-*tert*-butyldisilin-Moleküle sind stärker fehlgeordnet und erforderten geometrische Einschränkungen; auch die C-Atome von C₆D₆ waren stärker fehlgeordnet; auf die D-Atome im endgültigen Modell wurde verzichtet. Lösung: SHELEXS86, Blockverfeinerung mit SHELEX76 [17]. Wasserstoffatome geometrisch positioniert, reitend, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. R = 0.057, R_w = 0.051, w = 1/σ²(F_o). 433 Parameter. Das Verhältnis Reflexe zu verfeinerten Parametern beträgt 13.7. Die absolute Konfiguration wurde nicht bestimmt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57184, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELEX76, Program for the Crystal Structure Determination*. University of Cambridge, 1976; *SHELEX86, Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, 1985.
- [18] H. Watanabe, M. Kato, T. Okawa, Y. Nagai, M. Goto, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 225; A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 302.
- [19] H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1329; R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit*, **1988**, *21*, 128.
- [20] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 414; J. Organomet. Chem. **1993**, *445*, 19.

Insertion einer Cp-Einheit in eine Metall-Metall-Bindung: [Ru₃(CO)₁₀(C₅H₄)] und sein PPh₃-Derivat**

Von Daniel Heineke und Heinrich Vahrenkamp*

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Gebiet der Cyclopentadienylmetallkomplexe, das älteste und bestentwickelte der Organoübergangsmetallchemie, ist immer noch fruchtbar und von zunehmender praktischer Bedeutung. Jüngste Beispiele neuer Verbindungstypen^[1] und neuer Anwendungen^[2] belegen dies. Doch während der praktische Wert der Cyclopentadienylmetallverbindungen ausschließlich in den einkernigen Komplexen liegt, sind neue Zusammensetzungen oder Strukturtypen eher bei den mehrkernigen Verbindungen zu finden^[3]. Wir möchten dies mit der Beschreibung von Synthese und Struktur der neuen Ru₃-Cluster **1** mit μ₂-η⁵:η¹-C₅H₄-Einheiten belegen.

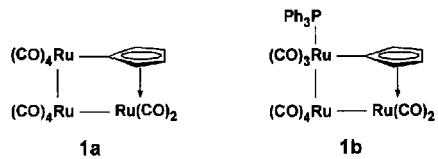
Die Verbindungen **1a**, **b** wurden im Verlauf unserer systematischen Studien der Reaktionen von [Ru₃(CO)₁₂] mit Phosphor-Ylidien^[4] gefunden. Diese Reaktionen führen, obwohl sie zumeist vielfach sind, normalerweise zu metallor-

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dr. D. Heineke

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. + 761/203-2900

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken Dr. K. Steinbach, Marburg, und Prof. Dr. H. Grützmacher, Freiburg, für Massenspektren.

ganischen Produkten, in denen die ursprünglich ylidische P-C-Bindung erhalten ist. Eine Ausnahme von dieser Regel liegt in der Reaktion von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH})_4$ vor. Erhitzen der Reagentien für eine Stunde in siedendem Cyclohexan führt zu vollständiger Umwandlung, und nach Chromatographie mit Hexan über Kieselgel lassen sich gelbes **1a** (49%), rotes $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$ (8%) und gelbes **1b** (29%) isolieren. Es sind also die beiden Komponenten des Phosphor-Ylids getrennt in einem (**1b**) oder in zwei Trirutheniumcluster (**1a** und $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$) eingebaut worden.



Die Zusammensetzungen von **1a**, **b** wurden durch Massenspektren und NMR-Daten ermittelt^[5], doch nur durch die Strukturbestimmung von **1b**^[6] konnte der neue Strukturtyp mit einem offenen Ru_3 -Dreieck, das durch die $\eta^2:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4$ -Einheit zusammengehalten wird, festgestellt werden (Abb. 1). Die Bindungssituation dieser C_5H_4 -Einheit

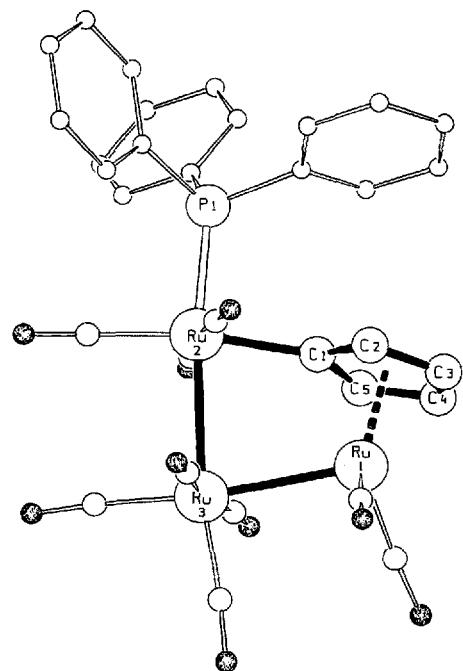
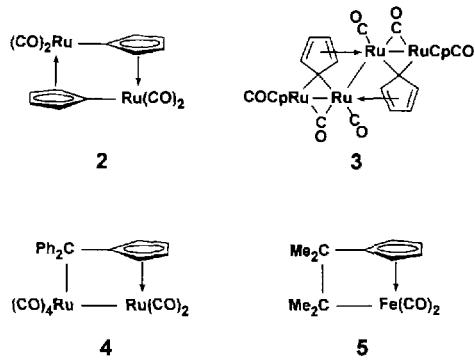


Abb. 1. Molekülstruktur von **1b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ru2-C1 213.0(5), Ru1-C1 227.1(5), Ru1-C2 222.6(6), Ru1-C3 223.0(6), Ru1-C4 223.4(7), Ru1-C5 222.3(6), C1-C2 143.1(8), C2-C3 142.8(9), C3-C4 138.9(9), C4-C5 143.5(9), C5-C1 143.6(8).

ist eindeutig diejenige eines Metalliacyclopentadienyls (Uniformität der Ru1-C - und C-C -Bindungslängen, lange Ru2-C1 -Bindung) und nicht diejenige eines Cyclopentadienylidens (welches als Carben an Ru2 und als Diolefin an Ru1 gebunden wäre)^[7]. Beide Bindungstypen sind in der Rutheniumchemie bekannt (vgl. **2**^[8] und **3**^[9]), aber die Fixierung einer Cluster-Geometrie durch die Insertion einer verknüpfenden Cp-Einheit in eine Metall-Metall-Bindung ist unseres Wissens ohne Vorbild. Es gibt allerdings mit **4**^[10] ein isolabiles Analogon von **1**, und das einkernige Analogon **5**^[11]



vervollständigt diese isoelektronische Serie von M_3 -, M_2 - und M_1 -Metallacyclen.

Der Verlauf der Bildung von **1a**, **b** ist so unüblich wie deren Struktur. Praktisch alle Koordinationsverbindungen von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH})_4$ enthalten dieses Ylid als einen intakten Liganden^[12]. Dementsprechend produzieren seine Reaktionen mit $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$ auch geschlossene Os_3 -Cluster mit zweifach und dreifach verbrückenden $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_3$ -Einheiten^[13]. Während sonst die Spaltung von Phosphor-Yliden unter Bildung von Carbenliganden nicht ungewöhnlich ist^[12], sind hier die Trennung der entgegengesetzt geladenen Ph_3P - und C_5H_4 -Fragmente und die Einschiebung des Cyclopentadienylid-Fragments in eine Ru-Ru-Bindung von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ untypisch. Die Cluster **1a**, **b** vermehren so die lange Liste der Produkttypen aus den $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ /Phosphor-Ylid-Reaktionen^[4, 14] und unterstreichen erneut die wertvolle Balance von Stabilität und Reaktivität bei den Trirutheniumclustern.

Eingegangen am 15. Januar 1993 [Z 5808]

- [1] J. L. Kersten, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, C. P. Casey, R. A. Wiedenhofer, C. E. C. A. Hop, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1341; vgl. auch J. J. Schneider, *ibid.* **1992**, *104*, 1422 bzw. **1992**, *31*, 1392.
- [2] Vgl. R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325–387.
- [3] N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *116*, 1–267.
- [4] D. S. Bohle, D. Heineke, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 938–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 896–897; D. Heineke, D. S. Bohle, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 355–363.
- [5] IR (CH_2Cl_2 , ν [cm^{-1}]): **1a**: 2115 m, 2065 vs, 2030 vs, 1994 s, 1933 w; **1b**: 2084 vs, 2041 vs, 2004 vs, 1967 sh, 1922 m. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , int. TMS, Cp-Resonanzen): **1a**: $\delta = 5.34$ (m, 2 H), 4.44 (m, 2 H); **1b**: $\delta = 5.05$ (m, 2 H), 3.98 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , int. TMS, Cp-Resonanzen): **1a**: $\delta = 97.4$ (1 C), 90.0 (2 C), 85.8 (2 C); **1b**: $\delta = 107.5$ (d, $J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz, 1 C), 89.2 (2 C), 84.6 (2 C). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , ext. H_3PO_4): **1b**: $\delta = 29.3$.
- [6] Kristalldaten von **1b**: monoklin, $P2_1/n$, $a = 11.224(2)$, $b = 16.382(3)$, $c = 17.298(3)$ Å, $\beta = 91.90(3)$ °, $Z = 4$, 3441 Reflexe, $R = 0.031$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400041, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [7] Für eine Diskussion dieser Bindungstypen vgl. W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, C. Bauer, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 838–839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 815–816.
- [8] K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1676–1677.
- [9] N. D. Feasey, N. J. Forrow, G. Hogarth, S. A. R. Knox, K. A. MacPherson, M. J. Morris, A. G. Orpen, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *267*, C41–C44.
- [10] S. Töfke, E. T. K. Haupt, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 96–106.
- [11] P. Eilbracht, W. Fassmann, W. Dichtl, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2314–2329.
- [12] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907–927.
- [13] A. J. Deeming, N. I. Powell, C. Whittaker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1875–1880.
- [14] D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 373–377.